

中国无机粉体表面改性技术发展现状

郑水林

(中国矿业大学北京校区 北京 100083)

摘要: 目前应用的表面改性工艺主要有干法工艺、湿法工艺、复合工艺三大类;表面改性设备部分是从化工、塑料、粉碎、分散等行业中引用过来的,专用粉体表面改性设备的开发始于20世纪90年代后期;表面改性剂主要有偶联剂、表面活性剂、有机低聚物、不饱和有机酸、有机硅、水溶性高分子以及金属氧化物及其盐等;表征技术有直接表征和对表面改性粉体应用性能的表征两种。本文综述了中国无机粉体表面改性技术的现状并对其主要发展趋势进行了分析和展望。

关键词: 无机粉体 表面改性 改性剂 改性机

0 前言

以硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氧化物、氢氧化物、碳化物等为主要成分的无机粉体及其复合无机粉体是一类在现代工业、农业、建筑、交通运输、航空航天、环保等领域得到广泛应用的新材料。这类新型无机粉体材料除了粒度微细且分布合理外,另一个重要特征是表面性质依用途不同进行了表面改性或优化处理,其目的是改善粉体的应用性能,如提高无机粉体的分散性、与复合材料中基料的相容性、改善材料的电性、热性、光性、耐候性、化学稳定性以及改善复合材料的力学性能等^[1]。

在复合材料迅速发展的现代社会,作为复合材料填料的无机粉体已逐渐成为复合材料不可或缺的重要组成部分。无论是有机/无机复合材料还是无机/无机复合材料,粉体的表面特性,特别是超细粉体和纳米粉体的表面特性,是影响材料性能的关键因素之一。其它诸如涂料或涂层材料、吸附与催化材料等,粉体的表面性质都是决定其材料性能的关键因素之一。正因为如此,粉体表面改性或表面处理技术已成为粉体加工技术的重要组成部分之一。中国在这一领域虽然起步较晚,但近二十年来,尤其是近十年来,也有了较快发展^[2]。

表面改性技术的主要组成部分是表面改性工艺、设备、表面改性剂及其配方、应用和表征技术等几方面,本文以工业化表面改性或表面处理技术为基点,简要回顾总结我国无机粉体表面改性技术的发展现状及其发展趋势。

1 表面改性工艺

表面改性工艺依表面改性的方法、设备和粉体制备方法而异。目前工业上应用的表面改性工艺主要有干法工艺、湿法工艺、复合工艺三大类。干法工艺根据作业方式的不同又可以分为间歇式表面改性工艺和连续式表面改性工艺;湿法工艺又可分有机包覆改性工艺和无机沉淀包膜改性工艺;复合工艺又可分为机械化学与表面化学包覆改性复合

工艺及沉淀反应与表面化学包覆改性复合工艺二种。

干法工艺是一种应用最为广泛的表面改性工艺,目前对于无机填料和颜料,如碳酸钙(包括重质碳酸钙和轻质碳酸钙)、高岭土(包括煅烧高岭土)、滑石、硅灰石、硅微粉、玻璃微珠、氢氧化铝和轻氧化镁、陶土、陶瓷颜料等,多数采用干法表面改性工艺。原因是干法表面改性工艺具有工艺简单、作业灵活、投资较省以及改性剂适用面广(无论是水溶性和非水溶性表面改性剂均可使用)等特点。其中,间歇式干法表面改性工艺的特点是在较大范围内灵活地调节表面改性处理的时间,但是由于粉体的表面改性是极少量表面改性剂在大批量粉体表面的吸附和反应过程,为了使表面改性剂较均匀地在粉体物料表面进行包覆,要对表面改性剂进行稀释,有时会增加改性剂成本;其缺点是劳动强度较大,生产效率较低,难以适应大规模工业化生产,一般应用于小规模工业化生产。连续式表面改性工艺的特点是:表面改性剂可以不稀释,粉体与表面改性剂的分散较好,粉体表面包覆较均匀;因为连续给料和添加表面改性剂,劳动强度小,生产效率高,适用于大规模工业化生产。这种干法表面改性工艺常常设置于干法粉体制备工艺之后,大批量连续生产各种表面改性工业粉体,特别是用于塑料、橡胶、胶粘剂等高聚物基复合材料的无机活性填料和颜料。

湿法表面有机包覆改性工艺与干法工艺相比具有表面改性剂分散好、表面包覆均匀等特点,但需要后续脱水(过滤和干燥)作业。一般用于可水溶或水解的有机表面改性剂以及前段为湿法制粉(包括湿法机械超细粉碎和化学制粉)工艺而后段又需要干燥的场合,如轻质碳酸钙(特别是纳米碳酸钙)、超细氢氧化铝与氢氧化镁、超细二氧化硅等的表面改性,这是因为化学反应后生成的浆料即使不进行湿法表面改性也要进行过滤和干燥,在过滤和干燥之前进行表面改性,还可使物料干燥后不形成硬团聚,改善其分散性。

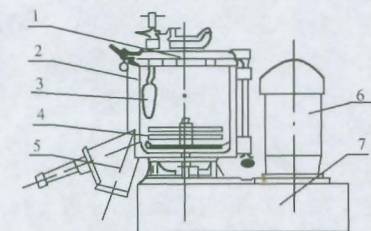
无机沉淀包膜改性工艺是一种“无机/无机包覆”或“无机纳米/微米粉体包覆”的粉体表面改性方法。沉淀反应是目前无机颜料表面改性最常用的方法之一,如工业上

应用的氧化铝或二氧化硅改性二氧化钛（钛白粉），金属氧化物（氧化钛、氧化铁、氧化铬等）在白云母颗粒表面的沉淀反应包膜制取珠光云母和着色云母，氧化钴沉淀包膜 α - Al_2O_3 粉体，等等。

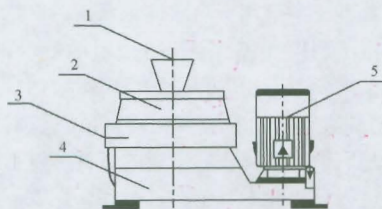
机械化学与表面化学包覆改性复合工艺是一种在机械超细粉碎过程中添加表面改性剂，在粉体粒度减小的同时对粉体颗粒进行表面化学包覆改性的复合工艺。目前这种工艺在用振动磨加工超细活性重质碳酸钙中得到了应用。这种复合表面改性工艺的特点是可以简化工艺，某些表面改性剂具有一定的助磨作用，可在一定程度上提高粉碎效率^[3]。不足之处是温度不好控制；此外，由于改性过程中颗粒不断被粉碎，产生新的表面，颗粒包覆难以均匀，要设计好表面改性剂的添加方式才能确保均匀包覆和较高的包覆率；此外，如果粉碎设备的散热不好，超细粉碎过程中局部的过高温升可能在一定程度上使表面改性剂分解或分子结构被破坏。

沉淀反应与表面化学包覆改性复合工艺是在沉淀反应改性之后再行表面化学包覆处理，目的是得到能满足某些特殊用途要求的复合型粉体原（材）料。例如，微细二氧化硅先在溶液中沉淀包覆一层 Al_2O_3 ，然后用 4VP（四乙烯吡啶）进行包覆，便得到一种表面有有机物改性的复合无机物粉体产品。这种复合改性工艺也已用于超细 TiO_2 的表面改性，即在沉淀反应二元包覆 SiO_2 、 Al_2O_3 薄膜的基础上，再用钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂及三乙醇胺、季戊四醇等对亚微米 TiO_2 颗粒进行表面有机包覆改性，不仅提高了 TiO_2 的耐候性，还提高了其疏水性和在基料中的润湿性和分散性^[4]。

2 表面改性设备



(1)

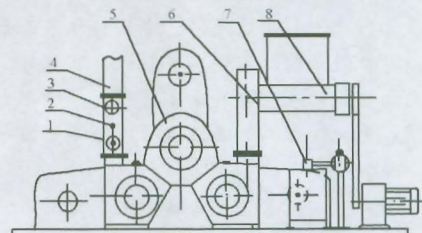


(2)

- (1) 高速加热混合机：1—回转盖；2—混合锅；3—折流板；4—搅拌装置；5—排料装置；6—驱动电机；7—机座
(2) HWV 涡轮磨的外形图：1—进料口；2—粉碎腔；3—出料口；4—机座；5—电机

图 1 引用的干法粉体表面改性设备

目前，我国无机粉体表面改性的采用的设备大多是从化工、塑料、粉碎、分散等行业中引用过来的，如干法表面改性用的高速加热式混合机、卧式加热混合机、冲击式粉体表面改性机（涡轮磨，见图 1）以及湿法表面改性用的反应釜、可控温反应罐或搅拌反应筒。我国专用粉体表面改性设备的开发始于 20 世纪 90 年代后期，目前工业化机型主要有 SLG 型（涡流式）连续式粉体表面改性机、PSC 型连续式粉体表面改性机、机械融合式粉体表面改性机（图 2）。

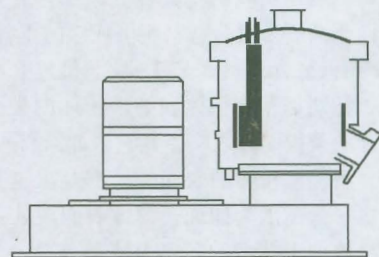


(1)



PSC 粉体表面改性机

(2)



(3)

- (1) SLG 型连续粉体表面改性机的结构：1—温度计；2—出料口；3—进风口；4—风管；5—主机；6—进料口；7—计量泵；8—喂料机
(2) PSC 型粉体表面改性机；(3) 机械融合机

图 2 专用粉体表面改性设备

高速加热混合机是塑料加工行业的定型设备，常用于间歇式的批量粉体表面改性，型号有 SHR 型、GRH 型、CH 型等。主要技术参数为总容积、有效容积、主轴转速、装机功率等。总容积从 10L 到 800L 不等，其中 10L 高速加热混合机主要用于实验室试验研究；排料方式有手动和气动两种；加热方式有电加热和蒸汽加热两种。它的处理时间可长可短，很适合中、小批量粉体的表面化学包覆改性和实验室进行改性剂配方试验研究。因此，尽管与较先进的连续式粉体表面改性机相比存在粉尘污染、粉体与表面改性剂作用机会不均、药剂耗量高、处理时间长、劳动强度大等优点，但在无机粉体如重质碳酸钙、高岭土等的干

法有机表面改性中,得到了广泛应用,特别是在粉体表面改性技术发展的初期。

SLG型连续粉体表面改性机和涡轮(流)磨可与干法制粉工艺(如超细粉碎工艺)配套,连续大规模生产各种表面化学包覆的无机粉体,也可单独设置用于各种超细粉体的表面改性,目前主要用于轻质(沉淀)碳酸钙、超细重质碳酸钙、高岭土等无机粉体的表面改性以及纳米氧化锌的解团聚和表面改性。目前,国产SLG型连续粉体表面改性机共有两种工业机型,其型号及主要技术参数详见表1。其特点是对粉体及表面改性剂的良好分散性、粉体与表面改性剂的接触或作用机会均等、粉尘污染小、操作简便、处理能力大、生产成本较低^[5]。

表1 SLG型连续粉体表面改性机的主要技术参数

型号	电机功率, kW	转速, r/min	加热方式	生产方式	生产力, kg/h	外形尺寸, m
SLG-3/300	55.5	4500	自摩擦	连续	500~1000	6.8×1.7×6
SLG-3/600	111	2700	自摩擦	连续	2000~3000	11.5×2.8×7

表2 国产表面改性剂及其应用

名称	品种	应用
偶联剂	钛酸酯 单烷氧基型(NDZ-101、JN-9、YB-203、JN-114、YB-201等);螯合型(YB-301、YB-401、JN-201、YB403、JN-54、YB404、JN-AT、YB405等);配位型(KR-41B、KR-46等)	碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氧化钛、氧化锌、氧化铁、滑石、硅灰石、重晶石、氢氧化铝、氢氧化镁、叶蜡石等
	硅烷 氨基硅烷(SCA-1113、SCA-1103、SCA-603、SCA-1503、SCA-602、SCA-613等);环氧基硅烷(KH-560、SCA-403等);硫基硅烷(KH-590、SCA-903、D-69等);乙烯基硅烷(SCA-1603、SCA-1613、SCA-1623等);甲基丙基酰氧基硅烷(SCA-503);硅烷酯类(SCA-113、SCA-103等)	石英、二氧化硅(白炭黑)、玻璃纤维、高岭土、滑石、硅灰石、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、叶蜡石、海泡石等
	铝酸酯 DL-411-A、DL-411-B、DL-411-C、DL-411-D、DL-412-A、DL-412-B、DL-414、DL-481、DL-881、DL-481、DL-882、DL-452、DL-471、DL-472、DL-492、DL-851、DL-451-A等	碳酸钙、碳酸镁、高岭土、滑石、硅灰石、氧化铁、重晶石、氢氧化铝、氢氧化镁、粉煤灰、石膏粉、云母、叶蜡石等
表面活性剂	阴离子 硬脂酸(盐)、磺酸盐及其酯、高级磷酸酯盐	轻质碳酸钙、重质碳酸钙、硅灰石、膨润土、高岭土、氢氧化镁、滑石、叶蜡石等
	阳离子 高级胺盐(伯胺、仲胺、叔胺及季铵盐)	
	非离子 聚乙二醇型、多元醇型	
水溶性高分子	聚丙烯酸(盐)、聚丙烯酸(盐)及其共聚物、聚乙烯醇、聚马来酸等	碳酸钙、磷酸钙、硅灰石、滑石、铁红、颜料等
有机硅	二甲基硅油、甲基硅油、羟基硅油、含氢硅油等	二氧化硅、高岭土等
有机低聚物	无规聚丙烯、聚乙烯蜡、环氧树脂等	二氧化硅、云母、碳酸钙等
不饱和有机酸	丙烯酸、甲基丙烯酸、定烯酸、马来酸、肉桂酸、衣糠酸、山梨酸、氯丙烯酸等	长石、陶土、红泥、氢氧化铝、二氧化硅等
无机表面改性剂	钛盐、铬盐、铁盐、硅酸盐、铝盐、镁盐、铅盐、锌盐、镉盐等	云母、高岭土、滑石、钛白粉、氧化铝、氧化镁、颜料等

3 表面改性剂

粉体的表面改性,主要是依靠表面改性剂(或处理剂)在粉体颗粒表面的吸附、反应、包覆或包膜来实现的。因此,表面改性剂对于粉体的表面改性或表面处理具有决定性作用。目前应用的表面改性剂主要有偶联剂、表面活性剂、有机低聚物、不饱和有机酸、有机硅、水溶性高分子以及金属氧化物及其盐等,其常见国产品种及应用列于表2。每类表面改性剂又有多个品种。目前,大多数表面改性剂国内都能生产,只是有些改性剂的品种和性能还难以满足粉体表面改性的需要。

4 应用与表征技术

粉体的表面改性是一门与应用密切关联的技术。表面改性剂的选择及其配方从应用的角度来说具有很强的针对性,即使是同一种无机粉体,应用于不同的体系或不同的基料,可能需要不同的表面改性工艺和配方。无机粉体表面改性技术发展的推动力来自应用或市场,特别是塑料、橡胶、油漆涂料、油墨、胶黏剂、陶瓷、化工、环保等对

无机填料、颜料及粉体材料表面性质的要求。目前,在这些无机填料、颜料或粉体材料用量不断增加的领域,表面改性或表面处理是必须的加工技术之一。近十年来,随着高新技术和新材料的发展,我国表面改性无机粉体的应用技术有了显著进展,用量在不断增加;针对超细重质碳酸钙、轻质碳酸钙、纳米碳酸钙、高岭土、滑石、云母、氧化硅、氧化铁(红)、无机阻燃填料(氢氧化铝和氢氧化镁)、硅灰石、叶蜡石、硅藻土、氧化锌、石英、钛白粉、硫酸钡、陶土、陶瓷颜料等无机粉体的专有表面改性配方技术及复合技术也在不断积累和成熟。当然,由于经济发展相对落后等原因,我国的无机粉体表面改性应用技术与发达国家相比仍存在较大差距。

对于无机粉体的表面改性及其应用来说,表征技术是非常重要的。我国当前所采用的表征技术可分为两个方面,一是对表面改性粉体性质的直接表征;二是对表面改性粉体应用性能的表征,这种表征因涉及到应用体系或复合材料的性能,因此,常被称为间接表征方法。目前应用的直接表征法主要有:表征表面润湿性的活化指数、润湿接触角等,表征表面电性的动电(ζ)电位和等电点,表征在极性和/或非极性介质中分散性的沉降时间、粒度大小和粒度分布等,表征光学性能的折射率、遮盖率、光透率等,表征表面结构和组成的红外光谱、拉曼光谱、紫外吸收、X衍射、电子衍射、光电子能谱、俄歇电子能谱、离子质谱、核磁共振等,表征形貌的扫描电镜和透射电镜等,表征表面吸油能力的吸油率等,表征流变性的黏度等。间接表征方法则因应用领域不同而异,如填充高聚物基复合材料的力学性能、电性能,用于涂料和涂层材料的光、电、热性能及涂层强度和耐候性,颜料用于陶瓷后的色泽度、色差及均匀性等。由于粉体表面改性的目的性或专业性很强,因此,间接法对于粉体表面改性效果的评价非常重要,也是比不可少的。当前在表征技术方面存在的主要问题是:检测评价方法,特别是前述直接表征方法不规范;而对于间接评价方法虽然检测方法有相应的标准,但因制备试样的配方不同等原因,也只能作相对比较。

5 无机粉体表面改性技术的发展趋势

优化无机粉体的表面性质以取得最佳的应用性能和应

用效果,始终是粉体表面改性技术不懈追求的目标。为此目的,要发展高效率、低能耗的表面改性设备及来源广、价格低、应用性能好的表面改性剂。如果说表面改性设备和表面改性剂是粉体表面改性的硬件技术的话,未来表面改性技术的发展将更加重视粉体表面改性“软技术”的开发,所谓“软技术”即表面改性的工艺和配方技术。

粉体表面改性“软技术”的发展趋势是在多学科综合的基础上,根据目的材料的性能要求来选择粉体材料和“设计”粉体表面,并运用现代科学技术,特别是先进计算方法、计算技术以及智能技术辅助设计粉体表面改性工艺和改性剂配方,以减少实验室工艺和配方试验的工作量,提高表面改性工艺和改性剂配方的科学合理性,达到最佳的应用性能和应用效果。

表面改性设备的发展趋势是:在设备结构优化(适用性广、分散性能好、粉体与表面改性剂的作用机会均等、改性温度和停留时间方便调节、单位产品能耗和磨耗应较低、无粉尘污染等)的基础上采用先进计算机技术和人工智能技术对主要工艺参数和改性剂用量进行在线自动调控,以实现表面改性剂在颗粒表面的单分子层吸附、减少改性剂用量、稳定产品质量和方便操作。

表面改性剂的发展趋势是:在现有表面改性剂的基础上、通过技术进步降低生产成本,尤其是各种偶联剂的成本;同时运用先进化学、高分子、生化和化工科学技术和计算机技术,研究开发应用性能好、成本低、在某些应用领域有专门性能或特殊功能并能与粉体表面和基质材料形成牢固作用的新型表面改性剂。

参考文献

1. 卢寿慈主编. 粉体技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2004. 7
2. 郑水林编著. 粉体表面改性(第二版). 北京: 中国建材工业出版社, 2003. 8
3. 王林江. 桂林工学院学报. 2000年第20卷第4期: 395~397
4. 林玉兰, 王亭杰, 覃操等. 高等化学学报. 2001, 22. 1: 104~107
5. 郑水林, 李杨, 骆剑军. 非金属矿. 2002年增刊: 25~27

Progress of Surface - modification Techniques of Inorganic Powder in China

Zheng Shuilin

(College of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, 100083)

Abstract: The present situation, developing trends about surface - modification techniques of inorganic powder in China are reviewed. The technology of surface - modification are mainly classed dry, wet and compound methods. Many surface - modification equipments applied are come from chemical, plastic, comminute and dispersing industry. And special surface - modification equipments are developed from latter of 1990s. Surface - modification agents are mainly coupling agents, surfactants, organic low degree of polymerization polymer, unsaturated organic acid, silicone oil, water soluble polymer, metallic oxide and their salt. Direct and indirect characterization methods are used to characterize surface - modification power.

Keywords: Inorganic powder, Surface - modification, Surface - modifier, Surface - modification equipments